

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 MAR 2000
WIPO PCT

Bescheinigung

Die BASF Coatings AG in Münster, Westf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Polyurethan und seine Verwendung in der wässrigen
Kunststofflackierung"

am 3. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 09 D und C 08 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 9. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 04 170.9

eingelagert

Polyurethan und seine Verwendung in der wäßrigen Kunststofflackierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Polyurethan und eine neue Polyurethandispersion und deren Verwendung in der wäßrigen Kunststofflackierung.
5 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung einen neuen wäßrigen Beschichtungsstoff, welcher das neue Polyurethan und die neue Polyurethandispersion enthält. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung neue Lackierungen, inklusive Mehrschichtlackierungen, für Kunststoffe sowie
10 Kunststoffteile, welche diese neuen Lackierungen aufweisen.

Polyurethane, ihre wäßrigen Dispersionen, wäßrige Beschichtungsstoffe auf Basis von Polyurethanen, die Verwendung dieser wäßrigen Beschichtungsstoffe als Wasserbasislacke für die Herstellung von Mehrschichtlackierungen, beispielsweise nach dem Naß-in-naß-Verfahren, sowie die entsprechenden Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521
15 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 bekannt.

Diese bekannten wässrigen Beschichtungsstoffe und Verfahren sind in der Automobilserienlackierung hervorragend für die Lackierung von mit Elektrotauchlacken und Füllern oder Grundierungen vorbeschichteten Metallteilen nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet. Bei diesem Verfahren wird bekanntermaßen der Wasserbasislack nach seiner Applikation nicht ausgehärtet, sondern lediglich zwischengetrocknet. Der in organischen Lösemitteln gelöste Klarlack wird auf die Wasserbasislackschicht aufgetragen, wonach die
25 30 beiden Schichten gemeinsam eingebrannt werden.

Wäßrige Beschichtungsstoffe für die Kunststofflackierung sind ebenfalls bekannt. Sie machen von den Polyurethandispersionen der bekannten Wasserbasislacken, welche u. a. in den vorstehend genannten Patentschriften beschrieben werden, Gebrauch. Die betreffenden Kunststofflackierungen zeigen jedoch beträchtliche Schwächen in der Feuchtbeständigkeit.

5 Dies wird besonders anhand des Schwitzwassertest und bei der Dampfstrahlprüfung offenbar. Dies macht sich besonders nachteilig bei den modernen Automobilkarosserien bemerkbar, worin lackierte Kunststoffteile und Metallteile aneinander stoßen, da hier der Unterschied in der Haftung besonders kraß zutage tritt.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Polyurethan bzw. eine neue Polyurethandispersion bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe ermöglicht, welche für die wäßrige Kunststofflackierung verwendet werden können und ein- oder mehrschichtige Kunststofflackierungen mit hervorragenden optischen Eigenschaften und 15 hervorragender Haftfestigkeit auch nach Schwitzwasserbelastung liefern. Darüber hinaus sollen sich die neuen wäßrigen Beschichtungsstoffe auch nach dem Naß-in-naß-Verfahren problemlos applizieren lassen.

Demgemäß wurde das neue Polyurethan eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 20 3.000 bis 50.000 und einer Säurezahl von 10 bis 35 gefunden, welches herstellbar ist, indem man

(a1) mindestens ein Polyesterpolyol eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 1.000 bis 4.000, vorzugsweise 1.200 bis 3.000, einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 10, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, vorzugsweise 50 bis 120, 25 auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

(a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und einem Triol,

30 (a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und

3
M 24.02.1999
24.01.1999

(a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

5 mit den Maßgaben, daß

(i) in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 13 : 1, vorzugsweise 2,5 : 1 bis 8 : 1, vorliegen,

10 (ii) das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt und

15 (iii) in dem Gemisch (a4) die acyclischen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 1,5 : 5,5, vorliegen;

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

20 Im folgenden wird das neue Polyurethan der Klarheit halber als „erfindungsgemäßes Polyurethan“ bezeichnet.

25 Außerdem wurde die neue Polyurethandispersion gefunden, welcher mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan (A) in einem wäßrigen Medium (B) dispergiert enthält.

Im folgenden wird die neue Polyurethandispersion der Klarheit halber als „erfindungsgemäßige Polyurethandispersion“ bezeichnet.

30 Des weiteren wurden die neuen wäßrigen Beschichtungsstoffe gefunden, welche mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan (A) oder eine erfindungsgemäßige Polyurethandispersion (A/B) enthalten.

Im folgenden werden die neuen wäßrigen Beschichtungsstoffe der Klarheit halber als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe“ bezeichnet.

5 Des weiteren wurde ein neues Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung durch

10 (I) Applikation einer Zweikomponenten-Hydrogrundierung und deren Aushärtung, wodurch eine Grundierung resultiert,

15 (II) Applikation eines wäßrigen Beschichtungsstoffs auf der Grundierung,

(III) Naß-in-naß-Applikation eines Zweikomponenten-Klarlacks und

(IV) Aushärten der resultierenden Basislack-/Klarlackschicht

gefunden, bei dem man einen wäßrigen Beschichtungsstoff verwendet, welcher

(A) mindestens ein Polyurethan enthält, das herstellbar ist, indem man

20 (a1) ein Polyesterpolyol auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

25 (a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und mindestens einem Triol,

(a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und

30 (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

5 Im folgenden wird das neue Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Darüber hinaus wurden die neuen Kunststofflackierungen gefunden, welche mittels der erfindungsgemäßigen Beschichtungsstoffe und/oder mit Hilfe des erfindungsgemäßigen 10 Verfahrens herstellbar sind.

Im folgenden werden die neuen Kunststofflackierungen der Klarheit halber als „erfindungsgemäße Kunststofflackierungen“ bezeichnet.

15 Nicht zuletzt wurden die neuen Kunststoffteile gefunden, welche die erfindungsgemäßigen Kunststofflackierungen aufweisen und im folgenden als „erfindungsgemäße Kunststoffteile“ bezeichnet werden.

Das erfindungsgemäße Polyurethan weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 20 3.000 bis 50.000 und eine Säurezahl von 10 bis 35 auf. Es ist herstellbar, in dem man die nachstehend beschriebenen erfindungsgemäß geeigneten Komponenten in der nachstehend beschriebenen Weise miteinander umsetzt.

Die erste wesentliche Komponente für die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans 25 ist mindestens ein Polyesterpolyol (a1) eines zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 1.000 bis 4.000, vorzugsweise 1.200 bis 3.000, einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 10, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, vorzugsweise 50 bis 120, auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren.

30 Beispiele für geeignete erfindungsgemäß zu verwendende acyclische aliphatische Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder

6
M 24.01.1999
24.01.1999

Dodecandicarbonsäure, von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure und/oder Sebacinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete erfundungsgemäß zu verwendende cycloaliphatische Dicarbonsäuren
5 sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecan-Dicarbonsäure. Die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

10

Erfundungsgemäß geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten
carbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit
1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch
die Anhydride der obengenannten Dicarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

15

Zur Herstellung des Polyesterpolyols (a1) werden die vorstehend genannten Dicarbonsäuren
mit Diolen und Triolen, insbesondere Diolen, umgesetzt. Beispiele geeigneter Diole und
Triole sind die nachstehend beschriebenen.

20 Die Herstellung des Polyesterpolyols (a1) erfolgt nach den bekannten Methoden der
Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65,
beschrieben ist. Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180
und 280°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie
z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnlaurat oder para-Toluolsulfonsäure.

25

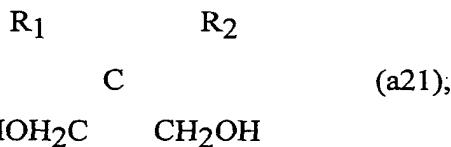
Üblicherweise wird die Herstellung des Polyesterpolyols (a1) in Gegenwart geringer
Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel
werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und
(cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan,
eingesetzt.

7
1124 · 00 · 00
24.01.1999

Die zweite wesentliche Komponente zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans ist ein Gemisch (a2) aus mindestens einem Diol und mindestens einem Triol.

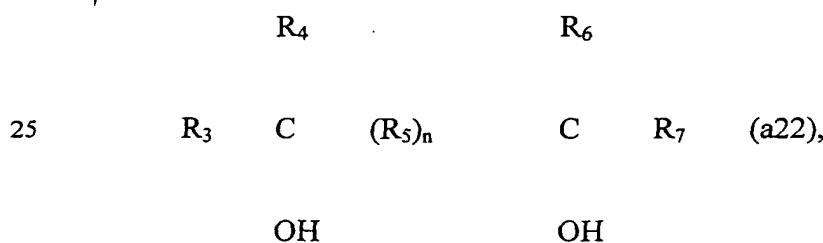
Geeignete Diole (a2) sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

10 Weitere Beispiele geeigneter Diole (a2) sind Diole der Formel (a21) oder (a 22)



in der R_1 und R_2 jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R_1 und/oder R_2 nicht Methyl sein darf;

20



30 in der R_3 , R_4 , R_6 und R_7 jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest

stehen und R₅ einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole (a21) sind alle Propandiole der Formel (a21) geeignet, bei denen entweder R₁ oder R₂ oder R₁ und R₂ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

Als Diole (a22) (Formel (a22)) können beispielsweise 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole (a2) sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan

20 Die dritte wesentliche Komponente zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans ist mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist.

25 Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen (a31) sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen Hydroxylgruppen vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden. Funktionelle Gruppen (a32), die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, von denen die Carboxylgruppen vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden. Vorzugsweise werden Alkansäuren mit zwei Substituenten am alpha-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben

9
24.01.1999

wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Beispiele geeigneter Verbindungen (a3) sind Dimethylolpropionsäure, Dimethylolpropansulfonsäure oder Dimethylolpropanphosphonsäure, insbesondere Dimethylolpropionsäure. Im allgemeinen werden Verbindungen (a3) in einer Menge verwendet, welche die Polyurethane, im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich sind, nach der Neutralisation mit den nachstehend beschriebenen Aminen oder Aminoalkoholen wasserdispersierbar machen. Vorteilhafterweise werden die Verbindungen (a3) in einer Menge verwendet, daß im unneutralisierten Präpolymer eine Säurezahl von 10 bis 35 mg KOH/g resultiert.

10 Die vierte wesentliche Komponente für die Herstellung des erfindungsgemäß Polyurethans ist ein Gemisch (a4) aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „cycloaliphatisches Diisocyanat“ ein Diisocyanat, worin mindestens eine Isocyanatgruppe an einen cycloaliphatischen Rest gebunden ist.

15

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender cycloaliphatischer Diisocyanate (a4) sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-

20 trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-25 4,4'-diisocyanat, insbesondere Isophorondiisocyanat.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender acyclischer aliphatischer Diisocyanate sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexan-30 diisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-

10 24.0 24.01.1999

Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan. Letztere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aufgrund ihrer beiden ausschließlich an Alkylgruppen gebundenen Isocyanatgruppen trotz ihrer cyclischen Gruppen zu den acyclischen aliphatischen Diisocyanaten zu zählen. Von diesen ist Hexamethylendiisocyanat erfindungsgemäß vorteilhaft und wird deshalb besonders bevorzugt verwendet.

10 Erfindungsgemäß werden die vorstehend beschriebenen wesentlichen Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) mit den Maßgaben miteinander umgesetzt, daß

(i) in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 13 : 1, vorzugsweise 2,5 : 1 bis 8 : 1, vorliegen,

15

..(ii) das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt und

(iii) in dem Gemisch (a4) die acyclischen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 1,5 : 5,5, vorliegen.

Hierbei werden die vorstehend beschriebenen wesentlichen Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) in einem Verhältnis miteinander umgesetzt, daß erfindungsgemäß ein
25 isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer entsteht.

Die Umsetzung der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) erfolgt dabei nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. Y. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983).

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt gegebenenfalls in Ethoxyethylpropionat (EEP) als Lösemittel. Die Menge an EEP kann dabei in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymerlösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 5 20 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper, eingesetzt. So kann die Umsetzung beispielsweise ganz besonders bevorzugt bei einem Lösemittelgehalt von 10 - 15 Gew.-% EEP, bezogen auf den Festkörper, durchgeführt werden.

10 Die Umsetzung der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen, erfolgen.

15 Zur Herstellung der Präpolymeren werden die Mengen der Komponenten so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen zwischen 2,0 : 1,0 und > 1,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1, liegt.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-% NCO.

20 Die Isocyanatgruppen des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel oder Kettenverlängerungsmittel umgesetzt. Das Modifizierungsmittel wird dabei vorzugsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß es zu Kettenverlängerungen und damit zu Molekulargewichtserhöhungen kommt. Als 25 Modifizierungsmittel werden erfindungsgemäß organische Verbindungen, die sekundäre und/oder primäre Aminogruppen sowie gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthalten, insbesondere di-, tri- und/oder höherfunktionelle Polyamine und/oder Aminoalkohole, eingesetzt. Beispiele geeigneter Polyamine sind Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin oder Diethylentriamin. 30 Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Propanolamin, Diethanolamin oder Dipropanolamin. Die Polyamine und/oder Aminoalkohole können auch der Neutralisation

der in das Prepolymer eingebauten Carbon-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen dienen.

Das resultierende erfindungsgemäße Polyurethan wird gegebenenfalls noch neutralisiert, 5 sofern dies noch nicht mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Amine und/oder Aminoalkohole erfolgt ist. Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin oder Triphenylamin und/oder Aminoalkohole 10 wie Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin oder Triethanolamin. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wässriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise wird das erfindungsgemäße Polyurethan in einem 15 wässrigen Medium (B) dispergiert.

Das wässrige Medium (B) enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wässrige Medium in untergeordneten Mengen organischer Lösemittel wie Ethoxyethylpropionat, Butylglykol und/oder Methylmethylethylketon, die vorstehend beschriebenen Neutralisationsmittel, 20 die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und/oder Lackadditive (D) und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, niedrig- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wässrigen Charakter des wässrigen Mediums nicht aufhebt.

25

Bei dem wässrigen Medium (B) kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Die erfindungsgemäße Polyurethandispersion (A/B) kann zahlreichen Verwendungszwecken zugeführt werden. Insbesondere eignet sie sich zur Verwendung in der Kunststofflackierung, 30 insbesondere in Form des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Vorteilhafterweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff um einen

Basislack.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält farb- und/oder effektgebende Pigmente (C) in üblichen und bekannten Mengen. Die Pigmente können aus anorganischen oder 5 organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

10 Als Effektpigmente (C) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (C) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und 15 Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff organische und anorganische Füllstoffe (C) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für 20 geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

25 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des weiteren Lackadditive (D) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen.

Beispiele geeigneter Lackadditive (D) sind UV-Absorber; Radikalfänger; Katalysatoren für die Vernetzung, insbesondere metallorganische Verbindungen, vorzugsweise Zinn und/oder 30 wismutorganische Verbindungen oder tertiäre Amine; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Entschäumer; Haftvermittler; Verlaufsmittel oder filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate.

Insbesondere kann als Lackadditiv (D) mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv verwendet werden. Beispiele geeigneter rheologiesteuender Additive (D) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte Ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als rheologiesteuende Additive (D) Polyurethane und/oder Schichtsilikate eingesetzt.

15 Sofern der erfahrungsgemäße Beschichtungsstoff als Zweikomponentensystem angewandt wird, wird ihm vor der Applikation ein übliches und bekanntes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel zugesetzt.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel dieser Art sind insbesondere sogenannte 20 Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der Bestandteile des Beschichtungsstoffs vorgesehen ist – insbesondere 500 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls 25 können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als 30 Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen 5 Polyurethans genannten Isocyanate und/oder isocyanatgruppenhaltige Präpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, 10 Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes 15 Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 20 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von 25 Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

30 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff wird, sofern dies notwendig ist, mit deionisiertem Wasser auf die für die Applikation notwendige Viskosität eingestellt. Für seine Applikation können die üblichen und bekannten Applikationsmethoden, wie z.B.

Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff, Glas oder Papier, insbesondere aber Kunststoff, angewandt werden.

5 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist insbesondere hervorragend für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung.

10 Es geht im Verfahrensschritt (I) aus von der Applikation einer Zweikomponentenhydrogrundierung und deren Aushärtung, wodurch eine Grundierung resultiert. Als Hydrogrundierungen kommen hierbei die üblichen und bekannten am Markt erhältlichen Grundierungen für Kunststoffe in Betracht.

15 Im Verfahrensschritt (II) erfolgt die Applikation eines wässrigen Beschichtungsstoffs auf der Grundierung. Erfindungsgemäß wird hierbei ein wässriger Beschichtungsstoff verwendet, welcher

20 (A) mindestens ein Polyurethan enthält, das herstellbar ist, indem man

(a1) ein Polyesterpolyol auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

25 (a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und mindestens einem Triol,

(a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und

30 (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin und/oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

5

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von Vorteil, wenn das Polyurethan (A) in einem wässrigen Medium (B) dispergiert vorliegt.

Beispiele für Polyurethane (A) und Polyurethandispersionen (A/B), welche für das erfindungsgemäße Verfahren hervorragend geeignet sind, sind die vorstehend im Detail beschriebenen erfindungsgemäßen Polyurethane und Polyurethandispersionen.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise wird der applizierte Beschichtungsstoff lediglich zwischentrocknet, indes nicht vollständig ausgehärtet.

15

Im Verfahrensschritt (III) erfolgt die Naß-in-naß-Applikation eines Zweikomponenten-Klarlacks auf die im Verfahrensschritt (II) aufgebrachte Basislackschicht. Hierbei können die von der Autoreparaturlackierung her bekannten Klarlacke angewandt werden, welche Bindemittel mit isocyanatreativen Gruppen und die vorstehend beschriebenen Polyisocyanate als Vernetzungsmittel in organischen Lösemitteln gelöst oder dispergiert enthalten.

Erfindungsgemäß erfolgt im Verfahrensschritt (IV) das Aushärten der resultierenden Basislack-/Klarlackschicht, wodurch die erfindungsgemäßen mehrschichtige Kunststofflackierungen resultiert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und/oder mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs hergestellte Kunststofflackierung ist hervorragend für die Beschichtung aller üblichen und bekannten grundierten oder nicht grundierten Kunststoffen geeignet.

30

Beispiele solcher Kunststoffe sind ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR,

PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM oder UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1). Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, 5 insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen werden diese vorteilhafterweise vor der Beschichtung in üblicher und bekannter Weise einer Vorbehandlung, etwa durch ein Plasma oder durch Beflammen, unterzogen.

10 Die erfindungsgemäßen Kunststofflackierungen weisen eine hervorragende Haftung zwischen den Schichten und auf der Kunststoffoberfläche auch in einem ausgesprochen feuchten und heißen Klima auf. Der optische Eindruck ist hervorragend.

15 Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1

Der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 1

20 3638 Gewichtsteile eines Polyesterpolyols eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 1819 und einer Säurezahl von 3,5 (hergestellt aus 7,094 mol Adipinsäure, 7,094 mol Hexahydrophthalsäureanhydrid und 15,962 mol Hexandiol), 1559 Gewichtsteile Methylethylketon, 80,4 Gewichtsteile Trimethylolpropan, 88,4 Gewichtsteile 25 Neopentylglykol 504 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat und 666 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 65 °C erhitzt. Die Reaktion wurde bis zu einem NCO-Gehalt von ein Gew.-%, bezogen auf das Festharz, geführt. Hiernach wurden 121,7 Gewichtsteile Diethanolamin hinzugegeben, und es wurde bei 65 °C gerührt, bis keine freien 30 Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das resultierende Polyurethan wies eine Säurezahl von 21 auf.

Anschließend wurden langsam 123,2 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und 1054 Gewichtsteile Butylglykol unter Rühren zugegeben, wonach 11.185 Gewichtsteile deionisiertes Wasser in das Gemisch langsam eingerührt wurden. Unter Vakuum wurde das Methylmethyleketon abdestilliert.

5

Es resultierte eine feinteilige Dispersion, deren pH-Wert mit Dimethylethanolamin auf 7,4 und deren nicht flüchtige Anteile mit deionisiertem Wasser auf 27 Prozent eingestellt wurde.

Herstellbeispiel 2

10

Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 2

3562 Gewichtsteile eines Polyesterpolyols eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 1819 und einer Säurezahl von 3,5 (hergestellt aus 1 mol einer Dimerfettsäure eines 15 Dimergehalts von mindestens 98 Gew.-%, eines Trimergehalts von höchstens 2 Gew.-% und eines Monomeregehalts im Spurenbereich, 1 Mol Isophthalsäure und 2,626 mol Hexandiol), 2751 Gewichtsteile Methylmethyleketon, 287 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure, 44 Gewichtsteile Neopentylglykol und 1332 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 80 °C 20 erhitzt. Die Reaktion wurde bis zu einem NCO-Gehalt von 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Festharz, fortgeführt. Danach wurden 184 Gewichtsteile Trimethylolpropan hinzugegeben, und es wurde bei 80 °C gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das resultierende Polyurethan wies eine Säurezahl von 24 auf.

25 Anschließend wurden langsam 166 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und 1044 Gewichtsteile Butylglykol unter Rühren hinzugegeben, wo nach 11.574 Gewichtsteile deionisiertes Wasser langsam eingerührt wurden. Unter Vakuum wurde das Methylmethyleketon abdestilliert.

30 Herstellbeispiel 3

Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 3

Für die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 3 wurde das auf Seite 9 des europäischen Patents EP-B-0 521 928 beschriebene Beispiel 1.1 „Bindemitteldispersion A“ wiederholt. Die hierbei resultierende koagulatfreie Dispersion mit 5 einem pH-Wert von 8,1 wurde mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 27 Prozent eingestellt.

Es resultierte eine feinteilige Dispersion, deren pH-Wert mit Dimethylethanolamin auf 7,4 und deren nicht flüchtige Anteile mit deionisiertem Wasser auf 27 Prozent eingestellt wird.

10

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen weißen Uni-Wasserbasislacks 1

15 42 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 1 gemäß Herstellbeispiel 1 wurden mit 9 Gewichtsteilen Butylglykol, 3,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen anionischen Dispergierhilfsmittels (.....® der Firma), 0,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Entschäumers (.....® der Firma), 7 Gewichtsteile eines handelsüblichen anorganischen Verdickers (Schichtsilikat, 20 Laponite® der Firma Laporte) und 31 Gewichtsteilen Titandioxid in einem Dissolver während 15 min vermischt. Die resultierende Mischung wurde in einer Perlmühle so lange dispergiert, bis eine Kornfeinheit von 15 µm erreicht wurde.

Anschließend wurde der pH-Wert des Uni-Wasserbasislacks mit Dimethylethanolamin auf 25 8,0 eingestellt. Zur Applikation wurde der Uni-Wasserbasislack deionisierten Wasser auf eine Viskosität von 25 s im DIN 4-Becher eingestellt.

Beispiel 2

30 Die Herstellung des erfindungsgemäßen grünen Uni-Wasserbasislacks 2

50 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 1 gemäß dem Herstellbeispiel 1 wurden mit neun Gewichtsteilen Butylglykol, 2,8 Gewichtsteilen des handelsüblichen anionisch Dispergierhilfsmittel mit, 0,5 Gewichtsteilen des handelsüblichen Entschäumers, 7 Gewichtsteilen des handelsüblichen anorganischen Verdickers, acht 5 Gewichtsteilen Titandioxid 04 Gewichtsteilen eines handelsüblichen organischen Grünpigments (.....® der Firma) in einem Dissolver während 15 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung in einer Perlmühle solange dispergiert, bis eine Kornfeinheit von 15 µm resultierte.

10 Anschließend wurde der pH-Wert des Uni-Wasserbasislacks mit Dimethylethanolamin auf 8,0 eingestellt. Zur Applikation wurde seine Viskosität mit deionisiertem Wasser auf 25 s im 15 IN 4-Becher eingestellt.

Vergleichsversuche V1 bis V6

15

Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke V1 bis V6

Die Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt, nur daß anstelle der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 1 gemäß Herstellbeispiel 1 bei

20

- den Vergleichsversuchen V1 und V2 eine handelsübliche Polyurethandispersion (Daotan® VTV 1237 der Firma Vianova);

25

- den Vergleichsversuchen V3 und V4 die nicht erfindungsgemäße Polyurethandispersion 3 gemäß Herstellbeispiel 3 und

- den Vergleichsversuchen V5 und V6 die nicht erfindungsgemäße Polyurethandispersion 2 gemäß Herstellbeispiel 2

30 verwendet wurden.

Beispiele 3 und 4 sowie Vergleichsversuche V7 bis V12

Die Herstellung erfindungsgemäßer (Beispiele 3 und 4) sowie nicht erfindungsgemäßer (Vergleichsversuche V7 bis V12) Kunststofflackierungen

5 Für Beispiel 3 wurde der erfindungsgemäße Wasserbasislack 1 des Beispiels 1 und für Beispiel 4 der erfindungsgemäße Wasserbasislack 2 des Beispiels 1 verwendet.

Für die Vergleichsversuche V7 und V8 wurden die Wasserbasislacke der Vergleichsversuche V1 bzw. V2 verwendet.

10 Für die Vergleichsversuche V9 und V10 wurden die Wasserbasislacke der Vergleichsversuche V3 bzw. V4 verwendet.

15 Für die Vergleichsversuche V11 und V12 wurden die Wasserbasislacke der Vergleichsversuche V5 bzw. V6 verwendet.

Die Oberfläche von Kunststofftafeln aus handelsüblichen Polypropylen (PP), welches im Fahrzeugbau für die Herstellung von Stoßfängern verwendet wird (Daplen® der Firma PCD)

wurden mittels einer Propangasflamme beflammt und mit einer handelsüblichen

20 Zweikomponenten-Hydrogrundierung beschichtet. Die resultierenden Grundierungen hatten nach einer Trocknung von 15 min bei 60 °C eine Trockenschichtdicke von 15 bis 20 µm. Die Wasserbasislacke der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsversuche V1 bis V6 wurden mittels einer Fließbecherpistole auf die Grundierungen appliziert. Nach einer Abluftzeit von 10 min wurde ein handelsüblicher Zweikomponenten-Klarlack appliziert. Die resultierenden 25 Mehrschichtlackierungen wurden während 30 min bei 90 °C eingearbeitet.

Alle Mehrschichtlackierungen wurden den folgenden Prüfungen unterworfen:

P1: 668 Stunden Kondensatwasserbelastung nach die DIN 50017; Beurteilung der 30 Oberfläche nach DIN 53209.

P2: wie P1; Beurteilung der Haftung nach DIN 53151.

P3: Dampfstrahlprüfung (eine Rundstrahldüse mit 80 bar Wasserdruck und °C Wassertemperatur wurde für 2 min in einem Abstand von 10 cm auf die Prüffläche, in die ein Andreaskreuz geritzt war, gerichtet).

5

Die Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Prüfungsergebnisse.

Tabelle: Prüfungsergebnisse

10 Beispiele und <u>Vergleichsversuche</u> P1		Prüfungen	
		P2	P3
	3	m0/g0	Gt 0 keine Abplatzungen
15	4	m0/g0	Gt 0 keine Abplatzungen
	V7	m2/g1	Gt 0 1 mm Abplatzungen
	V8	m1/g2	Gt 1 keine Abplatzungen
20	V9	m3/g3	Gt 5 5 mm Abplatzungen
	V10	m4/g3	Gt 5 keine Abplatzungen
25	V11	m2/g2	Gt 2 keine Abplatzungen
	V12	m3/g2	Gt 3 2 mm Abplatzungen

30 Die Prüfungsergebnisse untermauern, daß die erfindungsgemäßen Lackierungen auf der Basis der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bzw. der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen 1 und 2 den Lackierungen auf der Basis der nicht

erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bzw. der nicht erfindungsgemäßen
Polyurethandispersionen überlegen sind.

25.01.1999
24.01.1999

Polyurethan und seine Verwendung in der Kunststofflackierung

Patentansprüche

5 1. Polyurethan eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 3.000 bis 50.000 und einer Säurezahl von 10 bis 35, herstellbar, indem man

(a1) mindestens ein Polyesterpolyol eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 1.000 bis 4.000, vorzugsweise 1.200 bis 3.000, einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 10, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, vorzugsweise 50 bis 120, auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

(a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und einem Triol,

(a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und

20 (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

mit den Maßgaben, daß

25 (i) in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 13 : 1, vorzugsweise 2,5 : 1 bis 8 : 1, vorliegen,

(ii) das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt und

(iii) in dem Gemisch (a4) die acyclischen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 1,5 : 5,5, vorliegen;

5 zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

10 2. Polyurethandispersion, welche

(A) mindestens ein Polyurethan gemäß Anspruch 1

(B) in einem wässrigen Medium dispergiert enthält.

15 3. Verwendung des Polyurethans gemäß Anspruch 1 oder der Polyurethandispersion gemäß Anspruch 2 in der Kunststofflackierung.

4. Wässriger Beschichtungsstoff, enthaltend ein Polyurethan (A) gemäß Anspruch 1 oder eine Polyurethandispersion (A/B) gemäß Anspruch 2.

20 5. Der wässrige Beschichtungsstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er farb- und/oder effektgebende Pigmente (C) enthält.

6. Der wässrige Beschichtungsstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er 25 Lackadditive (D) enthält.

7. Verwendung des wässrigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 in der Kunststofflackierung.

30 8. Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung durch

(I) Applikation einer Zweikomponenten-Hydrogrundierung und deren Aushärtung, wodurch eine Grundierung resultiert,

5 (II) Applikation eines wässrigen Beschichtungsstoffs auf der Grundierung,

(III) Naß-in-naß-Applikation eines Zweikomponenten-Klarlacks und

(IV) Aushärten der resultierenden Basislack-/Klarlackschicht

10 dadurch gekennzeichnet, daß man einen wässrigen Beschichtungsstoff verwendet, welcher

(A) mindestens ein Polyurethan enthält, das herstellbar ist, indem man

15 (a1) ein Polyesterpolyol auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

(a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und mindestens einem Triol,

20 (a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und

25 (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

9. Das Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Beschichtungsstoff das Polyurethan in einem wäßrigen Medium (B) dispergiert enthält.
- 5 10. Das Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Beschichtungsstoff farb- und/oder effektgebende Pigmente (C) enthält.
- 10 11. Das Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Beschichtungsstoff Lackadditive (D) enthält.
- 15 12. Das Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 13 : 1, vorzugsweise 2,5 : 1 bis 8 : 1, vorliegen.
- 20 13. Das Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.
- 25 14. Das Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Gemisch (a4) die aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 1,5 : 5,5.
- 30 15. Kunststofflackierung, herstellbar mittels eines Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 oder mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche nach einem der Ansprüche 8 bis 14.
16. Kunststoffteile, enthaltend eine Kunststofflackierung gemäß Anspruch 15.

Polyurethan und seine Verwendung in der Kunststofflackierung

Zusammenfassung

5 Polyurethan eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 3.000 bis 50.000 und einer Säurezahl von 10 bis 35 gefunden, welches herstellbar ist, indem man

10 (a1) mindestens ein Polyesterpolyol eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 1.000 bis 4.000, vorzugsweise 1.200 bis 3.000, einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 10, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, vorzugsweise 50 bis 120, auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

15 (a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und einem Triol,

20 (a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und

(a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

25 mit den Maßgaben, daß

(i) in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 13 : 1, vorzugsweise 2,5 : 1 bis 8 : 1, vorliegen,

30 (ii) das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt und

(iii) in dem Gemisch (a4) die acyclischen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 1,5 : 5,5, vorliegen;

30
M 24.02.00
24.01.1999

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert; sowie die Verwendung des Polyurethans zur Herstellung von
5 Polyurethandispersionen und Beschichtungsstoffen für die Kunststofflackierung.

